

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-109628

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
C08L101/00  
C09D201/00  
G03F 7/004  
G03F 7/004  
G03F 7/033  
H01L 21/027  
// C08F 20/10  
C08F 20/54  
C08F 22/40  
C08F 28/02  
C08L 27/00  
C08L 29/10  
C08L 33/14  
C08L 33/24  
C08L 35/00  
C08L 41/00

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 09-267024

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1997

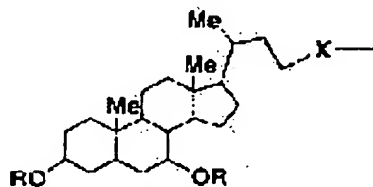
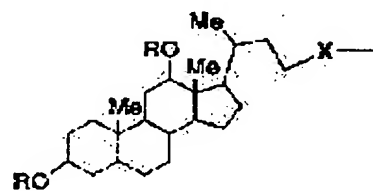
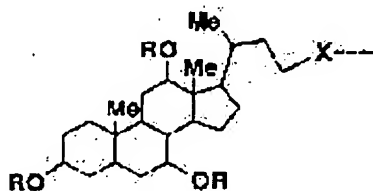
(72)Inventor : AOSO TOSHIAKI  
SATO KENICHIRO

## (54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a positive photosensitive compsn. which imparts satisfactory sensitivity and resolution at the time of using a light source of  $\leq 220$  nm for exposure and has satisfactory dry etching resistance, adhesion to a substrate and developability by using an acid decomposable resin having specified alicyclic groups.

**SOLUTION:** A photosensitive compsn. contains a compd. which generates an acid by irradiating active light beams or radiation and a resin having polycyclic alicyclic groups represented by formulae I-III, etc. and groups which are decomposed by the action of the acid and increase solubility in an alkali developer. In the formulae I-III, R is an H atom, a linear or branched alkyl group which may have a substituent, a cycloalkyl, alkenyl or acyl group, X is a single bond, a divalent alkylene, alkenylene or cycloalkylene group which may have an ether, ester, amido, urethane or ureido group and Me is a methyl group. It is preferable that the resin further has carboxyl groups.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-109628

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 F 7/039	B 0 1	G 0 3 F 7/039	B 0 1
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
	B 0 3		B 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 55 頁) 最終頁に書く

(21) 出願番号 特願平9-267024

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月30日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県足柄下郡中沼210番地

(72) 発明者 青合 和明  
静岡県静岡市古田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 健一郎  
静岡県静岡市古田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁護士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用に好適であり、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度を与え、更に十分な耐ドライエッチング性を示し、且つ基板の密着性もよいポジ型感光性組成物を提供することである。

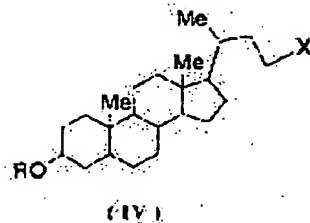
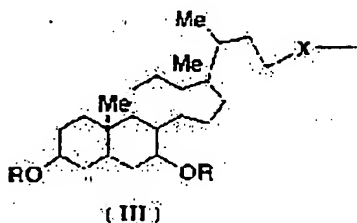
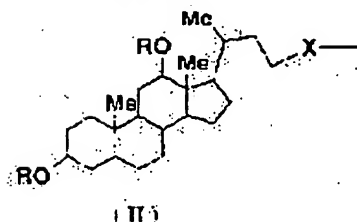
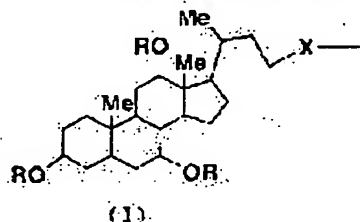
【解決手段】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (B) 特定のコール酸エステル構造を含む1個の多環型脂環式基と、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基と

を有する樹脂を含有するポジ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(B) 下記一般式(1)、

(II)、(III)又は(IV)で表される多環型の脂環式



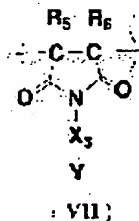
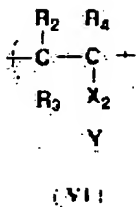
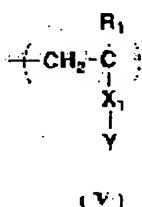
一般式(1)~(IV)中、Rは水素原子、置換基を有してもよい直鎖又は分岐型のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、もしくはアシル基を表す。Xは単結合、もしくはエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有してもよい2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基を表す。Meはメチル基を表す。

基のうち少なくとも一つ、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基とを有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】

【請求項2】 (B) 成分の樹脂が、一般式(V)、(VI)又は(VII)で表される多環型の脂環式基を有する繰り返し構造単位のうち少なくとも一つ、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基とを有する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

【化2】

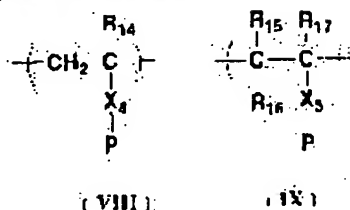


一般式(V)~(VII)中、R1~R2、R4~R6は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R3はシアノ基、-CO-O-R7、-CO-NR8-R9を表す。X1~X3は同じでも異なってもよく、単結合であるが、置換基を有していてもよい2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくは-O-、-SO2-、-O-CO-R10-、-CO-O-R11-、-CO-NR12-R13-を表す。R7は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、もしくは酸の作用により分解する基を表す。R8~R9、R12は各々水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル

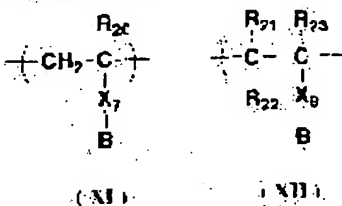
基、アルケニル基を表す。またR8、R9が結合して環を形成してもよい。R10~R11、R13は単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有してもよい2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基を表す。Yは請求項1に記載の一般式(1)~(IV)で表される多環型の脂環式基を表す。

【請求項3】 (B) 成分の樹脂が、請求項2に記載の一般式(V)、(VI)又は(VII)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つ、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、更に一般式(V)、(VI)又は(VII)とは異なる多環型の脂環式基を有する下記一般式(VIII)、(IX)

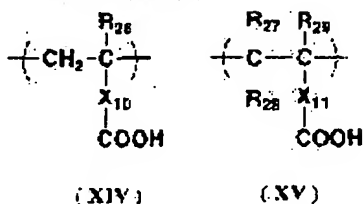
又は(X)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有する樹脂であることを特徴とする請求項1又



一般式(VIII)~(X)中、R<sub>14</sub>~R<sub>15</sub>、R<sub>17</sub>~R<sub>19</sub>は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R<sub>16</sub>はシアノ基、-CO-OR<sub>7</sub>、-CO-NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>を表す。X<sub>4</sub>~X<sub>6</sub>は同じでも異なってもよく、単結合であるが、置換基を有していても良い2価のアルキレン基、アルゲニレン基、シクロアルキレン基、もしくは-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-R<sub>10</sub>-、-CO-O-R<sub>11</sub>-、-CO-NR<sub>12</sub>-R<sub>13</sub>-を表す。R<sub>7</sub>~R<sub>13</sub>の定義は請求項2の場合と同一である。Pは一般式(1)~(1V)とは異なる多環型の脂環式基を表す。

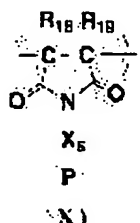


一般式(XI)~(XIII)中、R<sub>20</sub>~R<sub>21</sub>、R<sub>23</sub>~R<sub>25</sub>は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表し、R<sub>22</sub>はシアノ基、カルボキシ基、-CO-OR<sub>7</sub>、-CO-NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>を表す。X<sub>7</sub>~X<sub>9</sub>は同じでも異なってもよく、単結合であるが、置換基を有していても良い2価のアルキレン基、アルゲニレン基、シクロアルキレン基、もしくは-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-R<sub>10</sub>-、-CO-O-R<sub>11</sub>-、-CO-NR<sub>12</sub>-R<sub>13</sub>-を表す。R<sub>7</sub>~R<sub>13</sub>の定義は請求項2の場合と同一である。Bは酸の作用により分解してアルカリ現像液中での



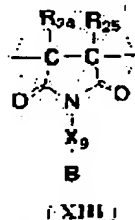
一般式(XIV)~(XVI)中、R<sub>26</sub>~R<sub>27</sub>、R<sub>29</sub>~R<sub>31</sub>は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、

は2に記載のボジ型感光性組成物。  
【化3】



【請求項4】 (B)成分の樹脂が、一般式(V)、(VI)又は(VII)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと、一般式(VIII)、(IX)又は(X)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと、更に下記一般式(XI)、(XII)又は(XIII)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる樹脂であることを特徴とする請求項1~3に記載のボジ型感光性組成物。

【化4】

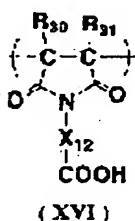


溶解性を増大させる基を表す。

【請求項5】 (B)成分の樹脂が、更にカルボキシ基を有することを特徴とする請求項1~4に記載のボジ型感光性組成物。

【請求項6】 (B)成分の樹脂が、更にカルボキシ基を有する下記一般式(XIV)、(XV)又は(XVI)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項5に記載のボジ型感光性組成物。

【化5】



シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表し、R<sub>28</sub>はシアノ基、カルボキシ基、-CO-OR<sub>7</sub>、-CO-

-NR8-R9を表す。X10~X12は同じでも異なってもよく、単結合であるが、置換基を有していても良い。2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくは-O-、-SO2-、-O-CO-R10-、-CO-O-R11-、-CO-NR12-R13-を表す。R7~R13の定義は請求項2の場合と同一である。

【請求項7】 酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解性が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1~6に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項8】 露光光源として、250nm以下の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1~7に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項9】 露光光源として、220nm以下の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1~8に記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サマールヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。更に詳しくは250nm以下の遠紫外線を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトリソレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第3,666,473号、米国特許第4,115,128号及び米国特許第4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィ」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No.2,19号、p112~121)に記載されている。このような基本的にはノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトリソレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナフトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用する。そして、ナフトキノンジアジドは光照射を受けるとカルボン酸を生じることにより溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高めるという特性を持つ。

【0003】これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトリソレジストが開発、実用化され、0.8μm~

2μm程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターン加工が必要とされるようになってきた。

【0004】パターン化の微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。このことは光学系の解像度(線幅)Rを表すレイリーの式、

$$R = k \cdot \lambda / NA$$

(ここでλは露光光源の波長、NAはレンズの開口数、kはプロセス定数)で説明することができる。この式からより高解像度を達成する、即ちRの値を小さくするためには、露光光源の波長λを短くすれば良いことがわかる。例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで高圧水銀灯のI線(365nm)が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、I線に変わりKrFエキシマレーザー(248nm)が露光光源としての採用が検討されている。更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザー(193nm)、F2エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトリソ材料-U L S Iに向けた微細加工」、ぶんしん出版、1988年)。

【0005】従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザーを用いたリソグラフィのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパーのついたパターンしか得られない。

【0006】このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0007】このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO,N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ(特開昭55-126236

号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0008】同様に、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、特開平5-181279号、Polym. Eng. Soc., 23巻、1012頁(1983); ACS. Sym. 242巻、11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月号、91頁(1984); Macromolecules, 21巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系、特開平4-219757号、同5-249682号、同6-65332号等に記載されているアセタール化合物との組み合わせ系、特開平4-211258号、同6-65333号等に記載されているt-ブチルエーテル化合物との組み合わせ系等が挙げられる。

【0009】これらの系は、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシシチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用する為、KrFエキシマレーザを露光光源とする場合には、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となり得る。

【0010】しかしながら、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザ(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示す為、上記化学増幅系でも十分ではなかった。また、193nm近長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ(メタ)アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B9, 3357 (1991)に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

【0011】これに対し、脂環式基を有するポリマーが、芳香族基と同様の耐ドライエッチング性を示し、且つ193nm領域の吸収が小さいことがProc. of SPIE, 1872, 66 (1992)で報告され、近年このポリマーの利用が積極的に検討されるに至った。具体的には、特開平4-39665号、同5-80515号、同5-2652

12号、同5-297591号、同5-346668号、同6-289615号、同6-324494号、同7-49568号、同7-185046号、同7-191463号、同7-199467号、同7-234511号、同7-252324号、同8-259626号等の明細書に記載されているポリマーが挙げられる。但しこれらポリマーは耐ドライエッチング性が必ずしも十分とは言えず、また合成も多ステップを要するものもあった。またこれらに示された脂環式基を有するポリマーには、193nm領域の吸収低減の必要からアルカリ現像液に対する溶解性を付与する基として、フェノール性OH基の代わりにカルボキシ基が使用されている。但しカルボキシ基は現像液に対する溶解性が大きい為、これまでのレジスト材料に使用していた現像液(例えば2,38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)では現像時に未露光部までが溶解し、膜剥離を起こす問題があった。これを改良する為には現像液を希釈し濃度を下げるが、ポリマー中のカルボキシ基の含量を低減することが必要となる。現像液濃度を低下させた場合は現像の再現性が問題となり、ポリマー中のカルボキシ基の含量を低減させた場合はポリマーの疎水性が増大し、基板との密着性が劣化するという問題が生じた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、220nm以下の露光光源、特にArFエキシマレーザ光(193nm)の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度を与え、更に十分な耐ドライエッチング性を有し、且つ基板との密着性が良好で、従来のレジストに使用していた現像液(例えば2,38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対しても良好な現像性を示すポジ型レジスト組成物を提供することである。

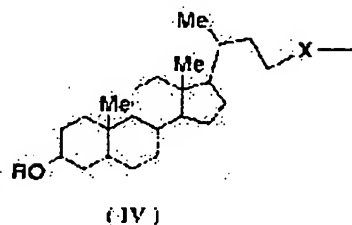
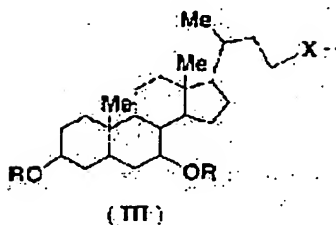
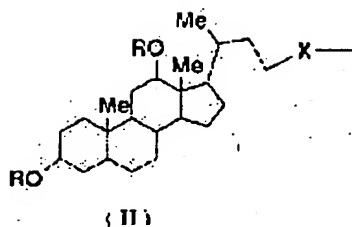
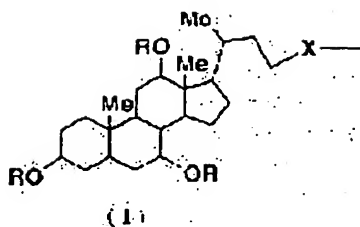
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の脂環式基を有する酸分解性樹脂を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記構成である。

【0014】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(8)下記一般式(I), (II), (III)又は(IV)で表される多環型の脂環式基のうち少なくとも一つと、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基とを有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0015】

【化6】



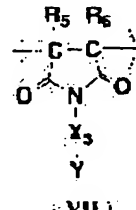
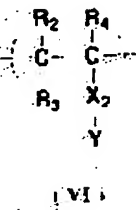
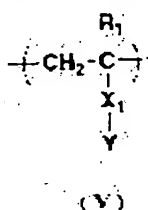
【0016】一般式 (I) ~ (IV) 中、R は水素原子、置換基を有していてもよい直鎖又は分岐型のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、もしくはアシル基を表す。X は単結合、もしくはエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有しても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基を表す。Me はメチル基を表す。

2. (B) 成分の樹脂が、一般式 (V)、(VI) 又は

(VII) で表される多環型の脂環式基を有する繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基とを有する樹脂であることを特徴とする上記1に記載のポジ型感光性組成物。

【0017】

(化7)



【0018】一般式 (V) ~ (VII) 中、R1 ~ R2, R4 ~ R6 は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R3 はシアノ基、-CO-O-R7、-CO-NR8-R9 を表す。X1 ~ X3 は同じでも異なってもよく、単結合であるか、置換基を有していても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくは-O-、-SO2-、-O-CO-R10-、-CO-O-R11-、-CO-NR12-R13-を表す。R7 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、もしくは酸の作用により分解する基を表す。R8 ~ R9, R12 はそれぞれ水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基を表す。また R8, R9 が結合して環を形成しても良い。R10 ~ R11, R13 は単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタ

ン基、ウレイド基を有しても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基を表す。Y は請求項1に記載の一般式 (I) ~ (IV) で表される多環型の脂環式基を表す。

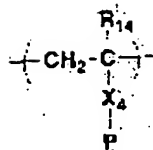
【0019】(3) (B) 成分の樹脂が、請求項2に記載の一般式 (V)、(VI) 又は (VII) で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、更に一般式 (V)、(VI) 又は (VII) とは異なる多環型の脂環式基を有する下記一般式 (VIII)、

(IX) 又は (X) で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有する樹脂であることを特徴とする上記1又は2に記載のポジ型感光性組成物。

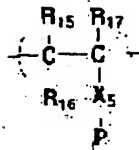
【0020】

(化8)

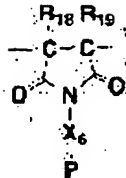




(VII)

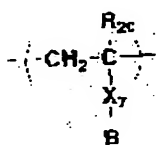


(IX)

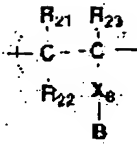


(X)

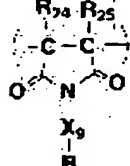
【0021】一般式(VII)～(X)中、 $R_{14} \sim R_{15}$ 、 $R_{17} \sim R_{19}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{16}$ はシアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_7$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_8\text{R}_9$ を表す。 $X_4 \sim X_6$ は同じでも異なってもよく、単結合であるか、置換基を有していても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{10}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{11}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_{12}-\text{R}_{13}-$ を表す。 $R_7 \sim R_{13}$ の定義は請求項2の場合と同一である。 $P$ は一般式(1)～(IV)とは異なる多環型の脂環式基を表す。



(XI)



(XII)



(XIII)

【0024】一般式(XI)～(XIII)中、 $R_{20} \sim R_{21}$ 、 $R_{23} \sim R_{25}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表し、 $R_{22}$ はシアノ基、カルボキシ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_7$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_8\text{R}_9$ を表す。 $X_7 \sim X_9$ は同じでも異なってもよく、単結合であるか、置換基を有していても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{10}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{11}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_{12}-\text{R}_{13}-$ を表す。 $R_7 \sim R_{13}$ の定義は請求項2の場合と同一である。 $B$ は酸の作用により分解してアルカリ現

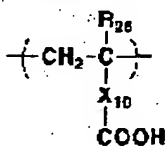
像液中での溶解性を増大させる基を表す。

【0025】(5) (B)成分の樹脂が、更にカルボキシ基を有することを特徴とする上記1～4に記載のポジ型感光性組成物。

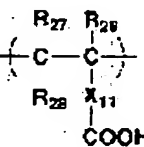
【0026】(6) (B)成分の樹脂が、更にカルボキシ基を有する下記一般式(XIV)、(XV)又は(XVI)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを含むことを特徴とする上記5に記載のポジ型感光性組成物。

【0027】

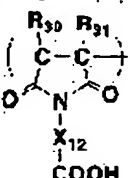
【化10】



(XIV)



(XV)



(XVI)

【0028】一般式(XIV)～(XVI)中、 $R_{26} \sim R_{27}$ 、 $R_{29} \sim R_{31}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基

を表し、 $R_{28}$ はシアノ基、カルボキシ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_7$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_8\text{R}_9$ を表す。 $X_{10} \sim X_{12}$ は同じでも異なってもよく、単結合であるか、置換基を有し

ていても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくは $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_{10}-$ 、 $-CO-O-R_{11}-$ 、 $-CO-NR_{12}-R_{13}-$ を表す。R<sub>7</sub>～R<sub>13</sub>の定義は請求項2の場合と同一である。

【0029】(7) 酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解性が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを持徴とする上記1～6に記載のポジ型感光性組成物。

【0030】(8) 露光光源として、250nm以下の遠紫外光を使用することを持徴とする上記1～7に記載のポジ型感光性組成物。

【0031】(9) 露光光源として、220nm以下の遠紫外光を使用することを持徴とする上記1～8に記載のポジ型感光性組成物。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(B) 上記一般式(I)～一般式(III)で表される多環型の脂環式基と酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸分解性基ともいう)とを有する樹脂

本発明において、上記一般式(I)～(III)の多環型の脂環式基と酸分解性基は、母体樹脂中のいずれの場所にも結合させることができる。即ち、上記一般式(I)～(III)の多環型の脂環式基と酸分解性基が、母体樹脂中の異なる繰り返し単位に結合してもよいし、同一の繰り返し単位に結合してもよいし、更にその両方の場合が樹脂中に併存している場合も含まれる。本発明に係わる樹脂における一般式(I)～一般式(III)で表される基を有する繰り返し構造単位としては、一般式(I)～一般式(III)で表される基を有するものであればいずれのものでも用いることができるが、好ましくは、一般式(I)～(IV)で表される繰り返し構造単位である。

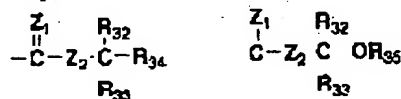
【0033】前記一般式におけるR<sub>7</sub>～R<sub>9</sub>、R<sub>12</sub>のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良いビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基のような炭素数2～6個のものが挙げられる。Rのアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロパイル基等のような炭素数1～5個のものが挙げられる。

【0034】R<sub>1</sub>～R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>～R<sub>6</sub>、R<sub>14</sub>～R<sub>15</sub>、R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>、R<sub>23</sub>～R<sub>27</sub>、R<sub>29</sub>～R<sub>31</sub>のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数1～4個のアルキル基、例えば、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等が挙げられる。

【0035】X<sub>1</sub>～X<sub>12</sub>のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いエチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。またR<sub>10</sub>～R<sub>11</sub>、R<sub>13</sub>、Xのアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有しても良い上記で示した基が挙げられる。R<sub>7</sub>及びBは、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸分解基)を表す。ここで本発明に係わる樹脂において、酸分解基は、一般式(V)～(XVI)で表される繰り返し構造単位の何れに含まれてもよいし、これらの場所のうち複数の場所に含まれてもよい。酸分解基としては、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、更には酸の作用により炭素カチオンが脱離し酸を形成する基が挙げられる。好ましくは下記一般式(XVII)～(XVIII)で表される基である。これにより、経時安定性が優れるようになる。

【0036】

【化11】



(XVII)

(XVIII)

【0037】ここでR<sub>32</sub>～R<sub>34</sub>は、それぞれ同じでも相異していてもよく、水素原子、又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアルケニル基を表す。但し、式(XVII)のR<sub>32</sub>～R<sub>34</sub>の内、少なくとも1つは水素原子以外の基である。R<sub>35</sub>は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基を表す。また式(XVI)のR<sub>32</sub>～R<sub>34</sub>の内2つ、及び式(XVIII)のR<sub>32</sub>～R<sub>33</sub>、R<sub>35</sub>の内2つの基が結合して3～8個の炭素原子、ヘテロ原子が

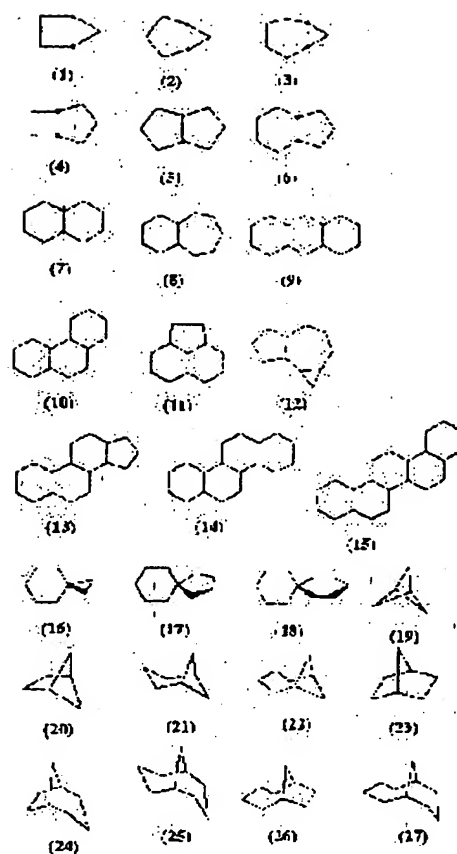
ら成る環構造を形成しても良い。Z1~Z2は、同じでも相異していてもよく、酸素原子又はイオウ原子を表す。ここでアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基としては、上記R、R7~R9、R12で示したものと、同様のものが好ましい。また上記詳述した各置換基における更なる置換基としては、好ましくは水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、R1~R2、R4~R6、R14~R15、R17~R21、R23~R27、R29~R31のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0038】また一般式(VIII)~(X)中のPで表される多環型の脂環基としては、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数5以上のビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素数6~30個、さらに好ましくは置換基を有していてもよい炭素数7~25個の多環式の脂環式基を表す。上記多環型の脂環式基の好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記R1~R2、R4~R6、R14~R15、R17~R21、R23~R27、R29~R31のところで記載したアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0039】上記の多環型の脂環式基のうちの多環型脂環式部分の代表的な構造としては、例えば下記に示すものが挙げられる。

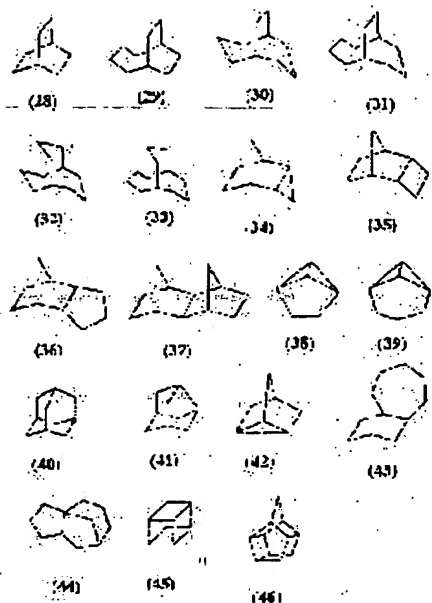
【0040】

【化12】



【0041】

【化13】



【0042】本発明に係わる樹脂中における上記一般式(1)～(4)の脂環式基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(V)～(VII)で表される繰り返し構造単位)の含有量は、基板との密着性、アルカリ現像性、耐ドライエッチング性等のバランスにより調整されるが、全繰り返し単位に対して10モル%以上含有することが好ましい。より好ましくは15～50モル%、また更に好ましくは20～45モル%の範囲で使用される。また一般式(VIII)～(X)を合わせた、脂環式基を有する繰り返し構造単位の全含有量は、40モル%以上が好ましく、より好ましくは50モル%以上、また更に好ましくは50～90モル%の範囲で使用される。

【0043】また 本発明に係わる樹脂中における上記

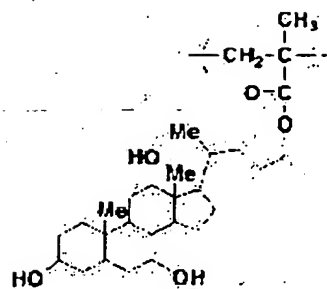
酸分解基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し構造単位)の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性等の性能により調整されるが、全繰り返し単位に対して好ましくは5～60モル%、より好ましくは10～50モル%、また更に好ましくは15～40モル%の範囲で使用される。ここでこの酸分解基を有する繰り返し構造単位の含有量は、一般式(V)～(X)、一般式(XIV)～(XVI)で示される繰り返し構造単位中に含めた樹脂中の全ての酸分解基含有繰り返し構造単位の量である。

【0044】更に、本発明に係わる樹脂中において、カルボキシル基は、一般式(V)～(XVI)で表される繰り返し構造単位中の何れの場所に含まれてもよいし、これらの場所のうち複数の場所に含まれてもよい。これらカルボキシル基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(XIV)～(XVI)で表される繰り返し構造単位)の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、更には感度などの性能により調整されるが、全繰り返し単位に対して好ましくは0～50モル%、より好ましくは0～40モル%、また更に好ましくは0～20モル%の範囲で使用される。ここでこのカルボキシル基を有する繰り返し構造単位の含有量は、一般式(V)～(XIII)で示される繰り返し構造単位中に含めた樹脂中の全てのカルボキシル基含有繰り返し構造単位の量である。

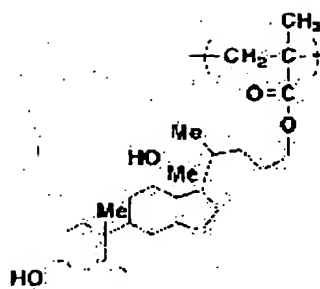
【0045】以下に一般式(V)～(VII)で表される繰り返し構造単位的具体例(a1)～(a31)、一般式(VIII)～(X)で表される繰り返し構造単位的具体例(d1)～(d42)、一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し構造単位的具体例(b1)～(b30)、及び一般式(XIV)～(XVI)で表される繰り返し構造単位的具体例(e1)～(e18)を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0046】

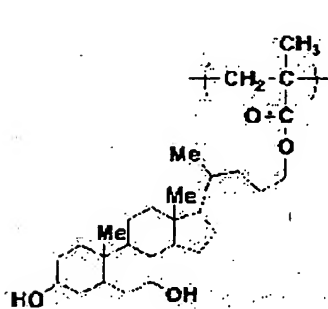
【化14】



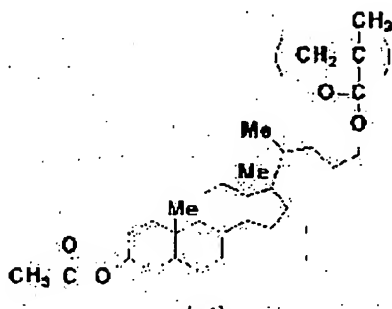
(a1)



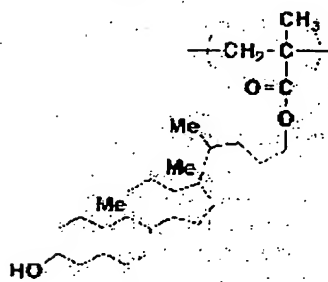
(a2)



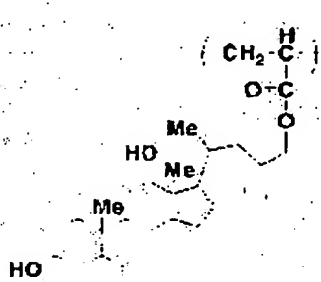
(a3)



(a4)



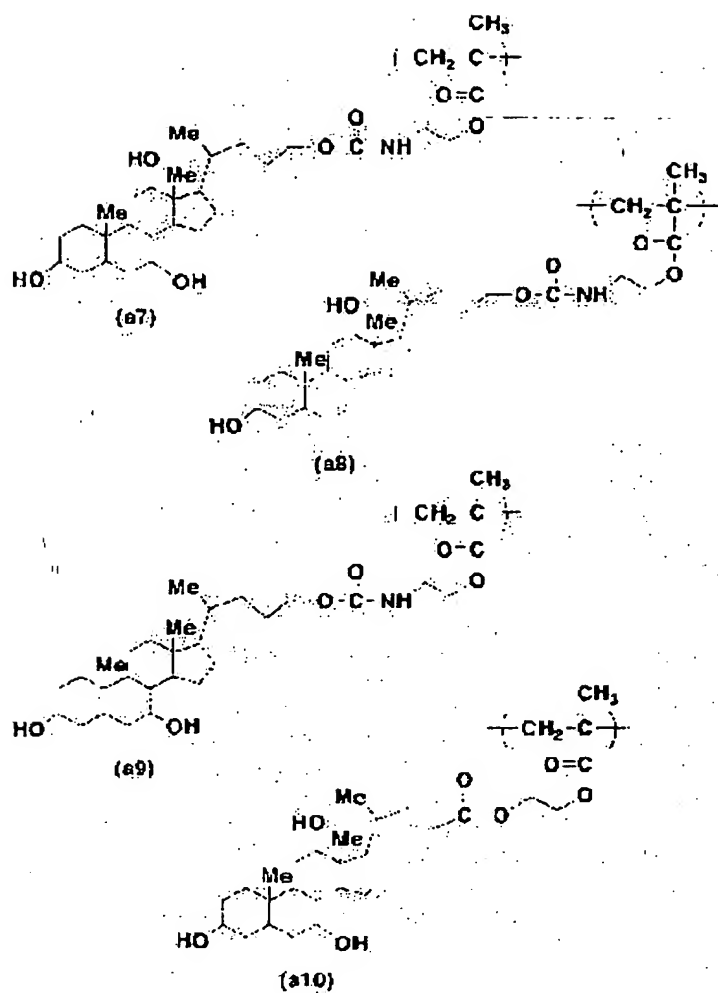
(a5)



(a6)

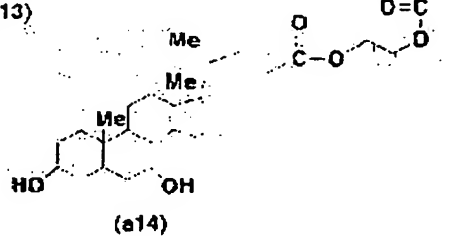
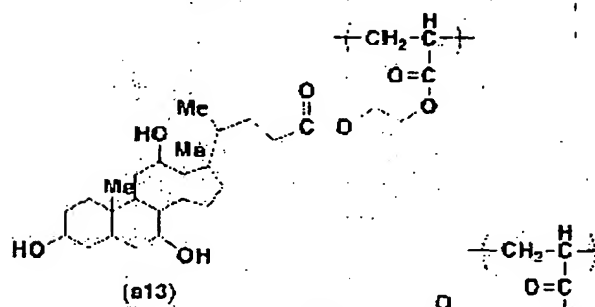
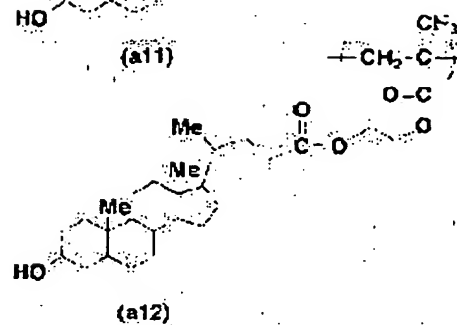
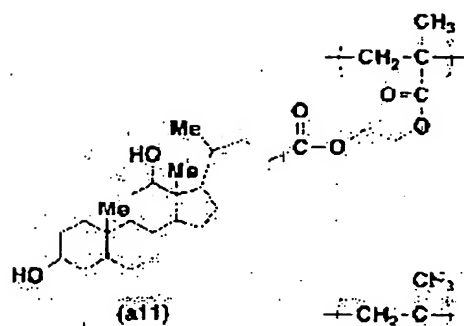
[0047]

[化15]



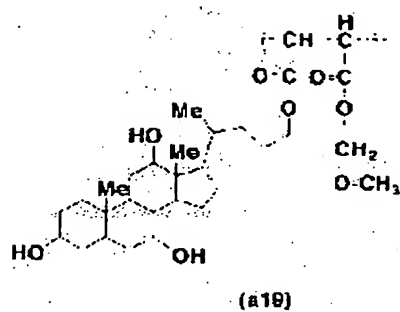
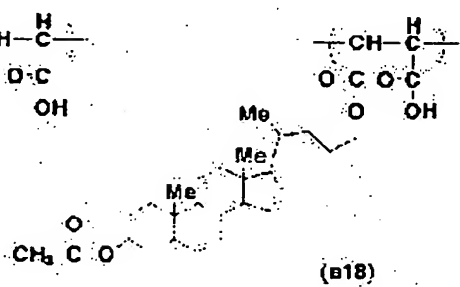
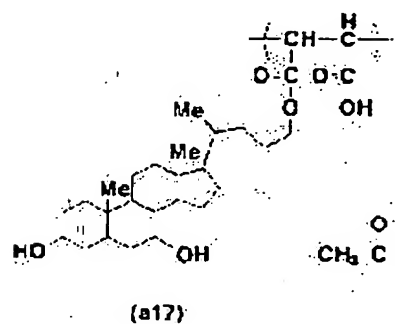
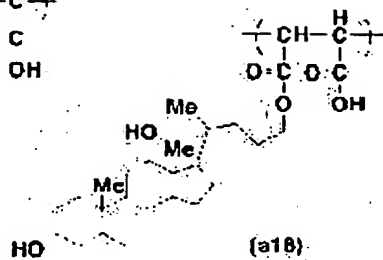
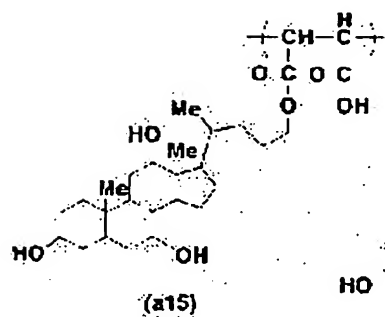
[0048]

[化16]



[0049]

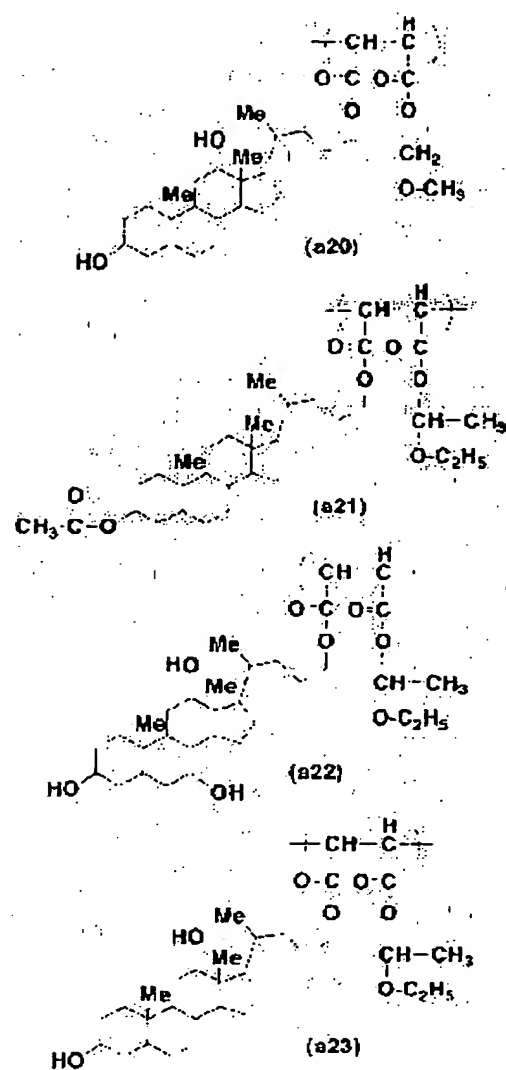
[化17]



[0050]

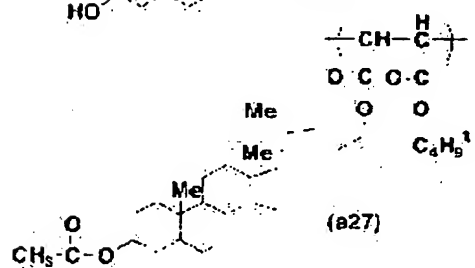
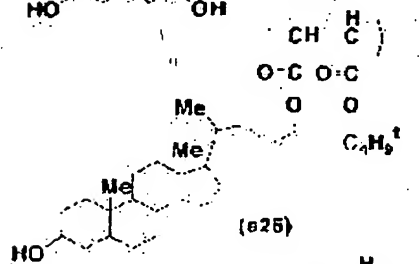
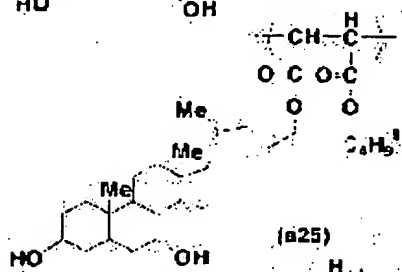
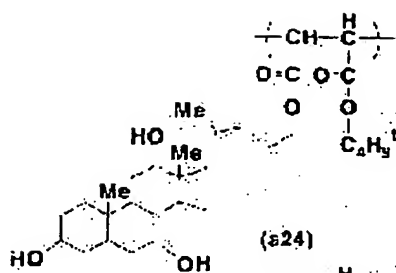
[化18]

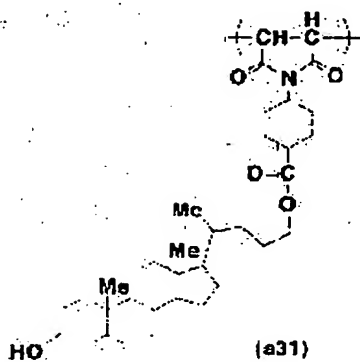
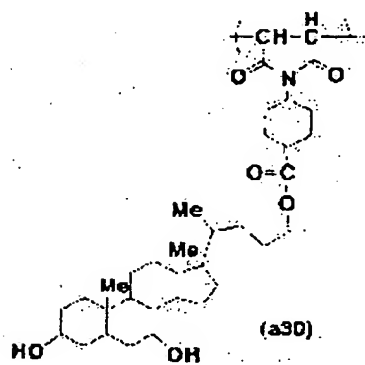
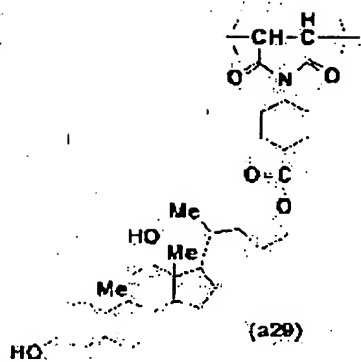
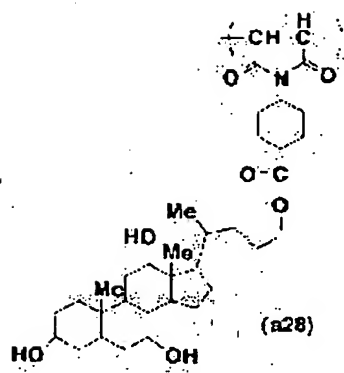




[0051]  
[化19]

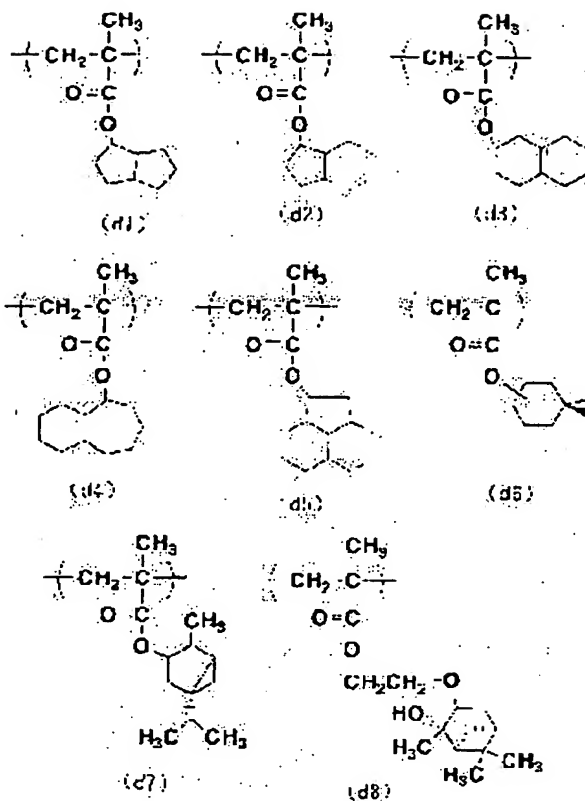
[0052]  
[1120]





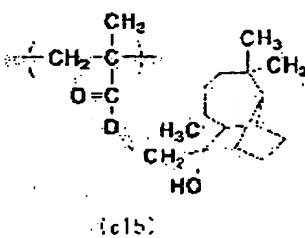
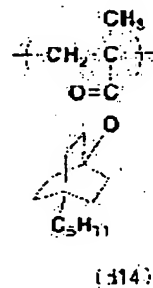
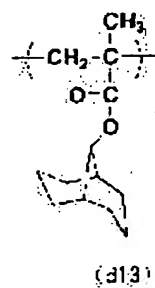
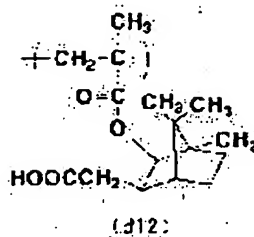
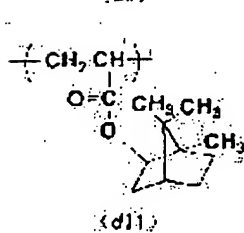
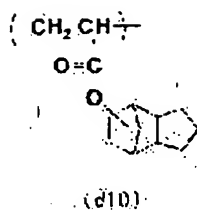
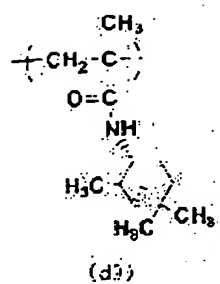
[0053]

[化21]



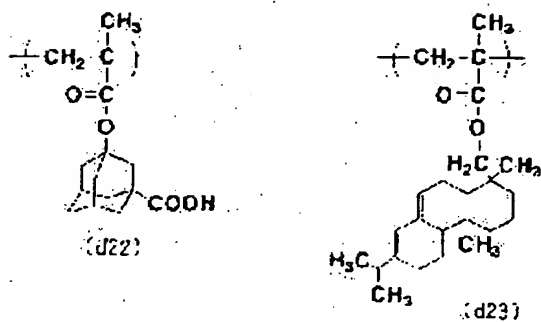
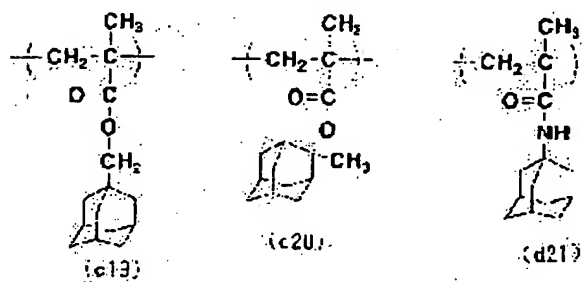
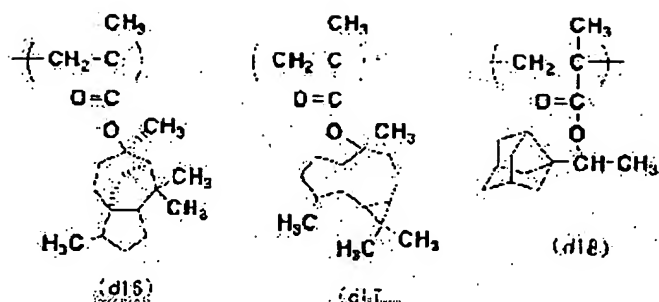
[0054]

[化22]



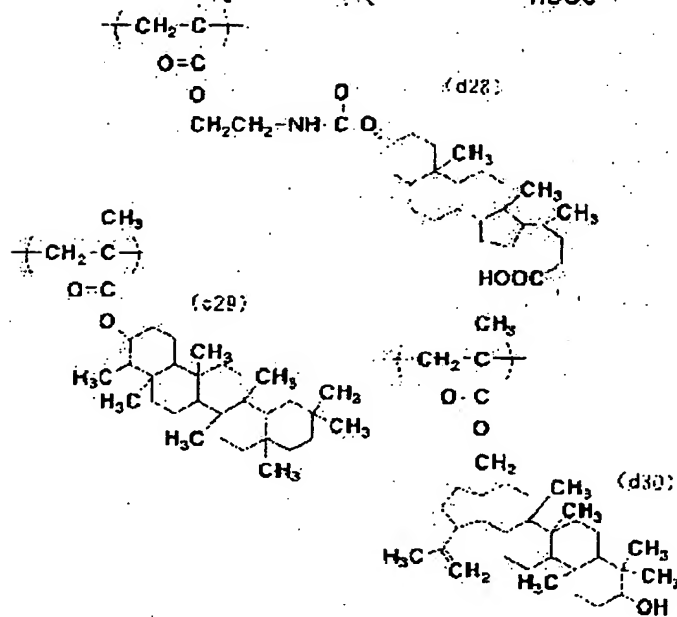
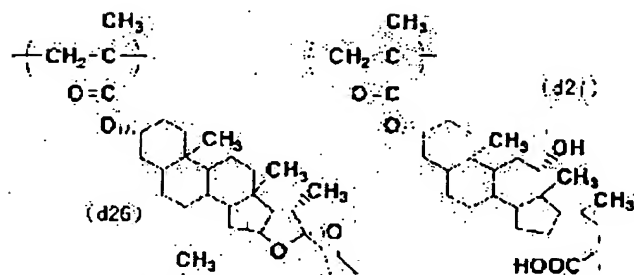
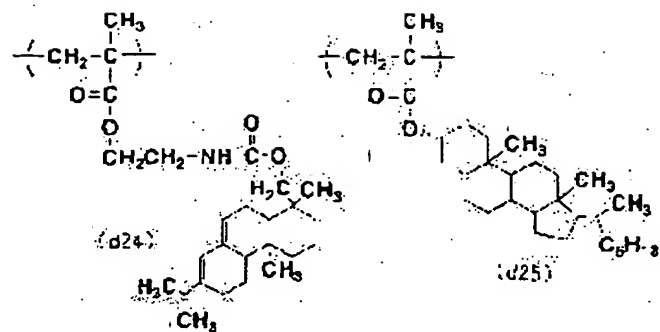
[0055]

[化23]



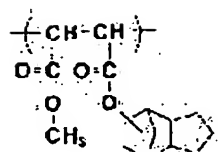
[0056]

[124]

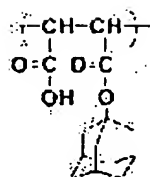


[0057]

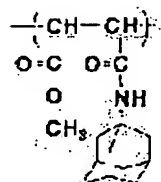
[化25]



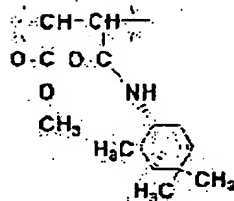
(c31)



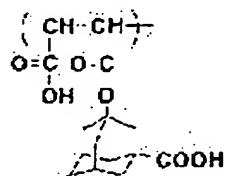
(d32)



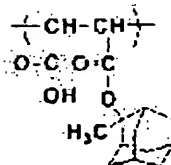
(d33)



(d34)



(d35)

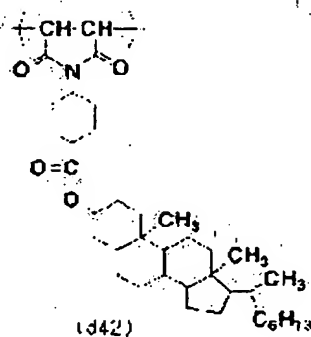
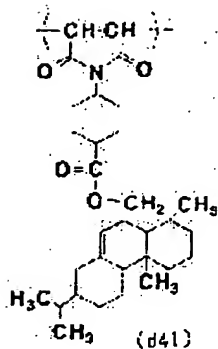
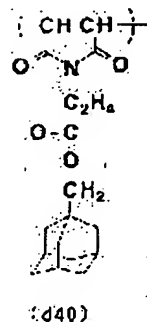
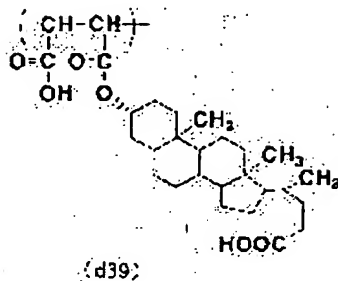
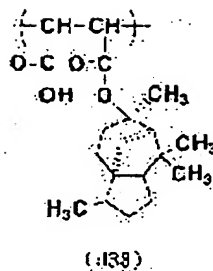
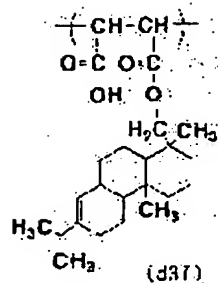


(d36)

[0.058]

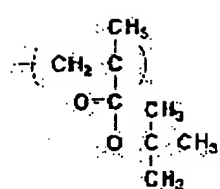
[化26]



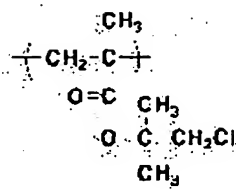


[0059]

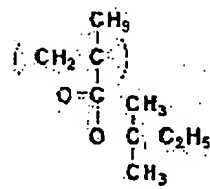
[化27]



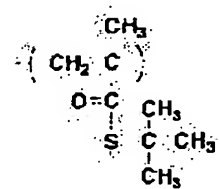
(b1)



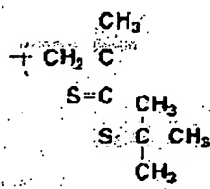
(b2)



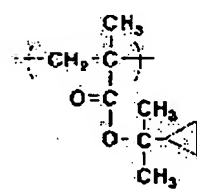
(b3)



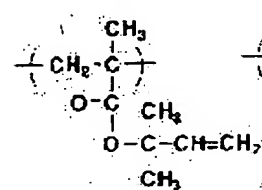
(b4)



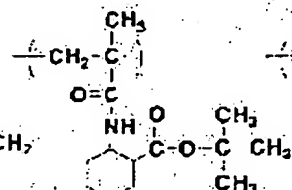
(b5)



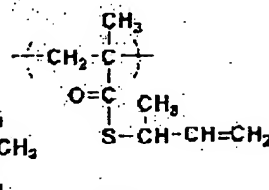
(b6)



(b7)



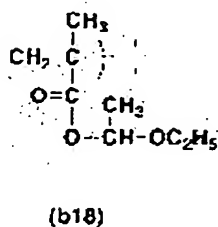
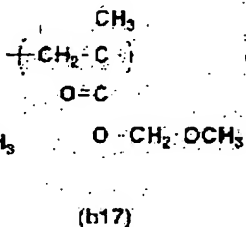
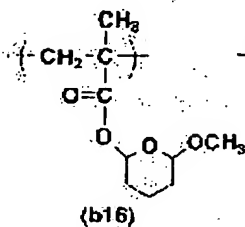
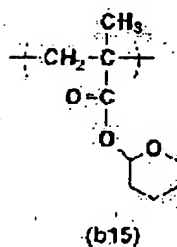
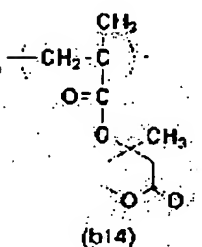
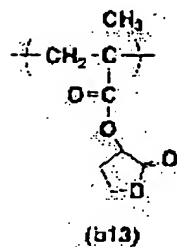
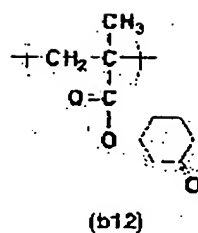
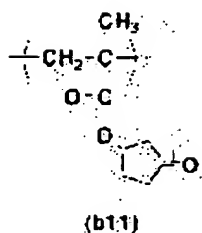
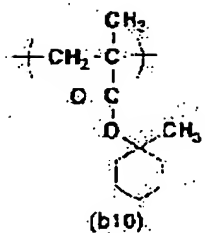
(b8)



(b9)

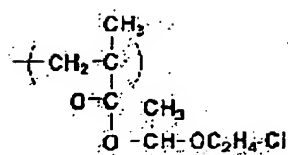
[0060]

[化2.8]

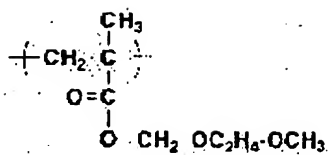


[0061]

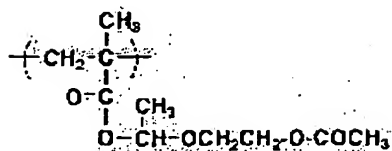
[化29]



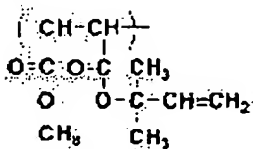
(b19)



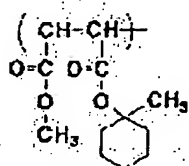
(b20)



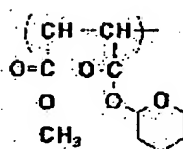
(b21)



(b22)



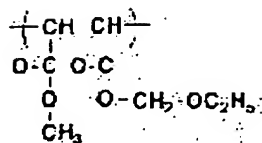
(b23)



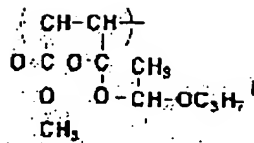
(b24)

[0062]

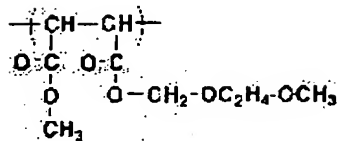
[1230]



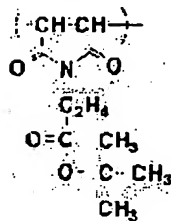
(b25)



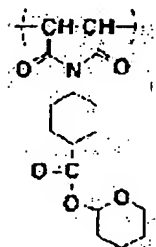
(b26)



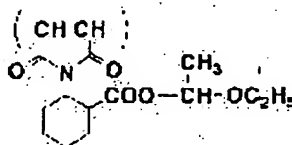
(b27)



(b28)



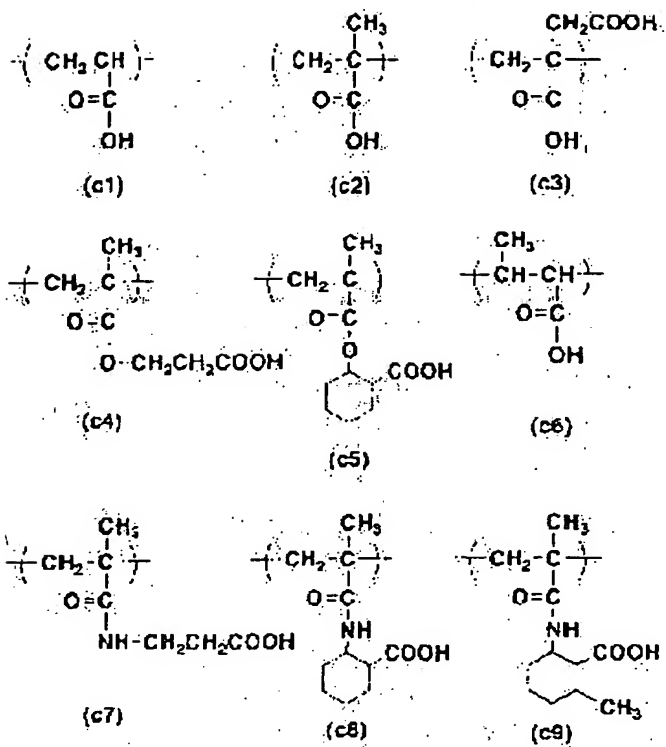
(b29)



(b30)

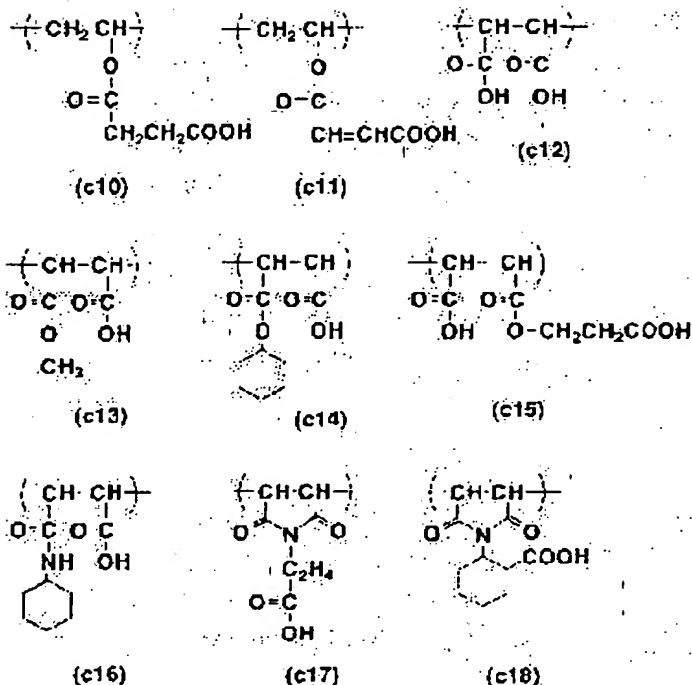
[0.063]

[0.031]



[0064]

[化32]



【0065】前記繰り返し構造単位を有する本発明に係る(B)成分の樹脂について更に説明する。(B)成分の樹脂の性能を向上させる目的で、同樹脂の220nm以下の透過性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマーを共重合させても良い。使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0066】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸n-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリ

レート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）、アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど）；

【0067】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、n-ブチル基、ヘプチル基、オクチル

基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、1-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0068】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチル

アセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトート、ビニル- $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0069】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、フロムスチレン、ジフロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、ヒドロキシスチレン（例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど）、カルボキシスチレン；クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネードなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0070】この中で、カルボキシスチレン、N-（カルボキシフェニル）アクリルアミド、N-（カルボキシフェニル）メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、ヒドロキシスチレン、N-（ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、ヒドロキシフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート等のフェノール性水酸基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有



重としては、全繰り返し単位に対して、5.0モル%以下が好ましく、より好ましくは3.0モル%以下である。

【0071】一般式(I)～(IV)で示される基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(V)～(VI)の繰り返し構造単位)、一般式(I)～(IV)とは異なる一般式(VII)～(X)の繰り返し構造単位、酸分解性基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し構造単位)、必要に応じカルボキシル基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(VI)～(XVI)で表される繰り返し構造単位)あるいは他の重合性モノマーを含有する本発明の成分(B)の樹脂は、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成される。更に詳しくは前記に示した好ましい組成に基づきモノマーを配合し、適当な溶媒中、約10～40重量%のモノマー濃度にて重合触媒を添加し、必要に応じ加温して重合される。

【0072】本発明に係わる(B)成分の樹脂の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000～1,000,000、より好ましくは5,000～200,000、更に好ましくは20,000～100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。また分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0～5.0、より好ましくは1.0～3.0であり、小さい程、耐熱性、画像性能(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。本発明において、上記樹脂の感光性組成物中の添加量としては、全固形分に対して50～99.7重量%、好ましくは70～99.9重量%である。

【0073】〔光酸発生剤〕本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、e線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0074】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C. Necker et al, Macromolecules, 1

7, 2468(1984)、C.S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V. Crivello et al, Polymer J., 17, 73(1985)、J.V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨逸特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-282,377号、同8-271,022号等に記載のスルホニウム塩、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレンニウム塩、C.S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161,445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D.H.R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のローニ

トロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Prepr. Ints, Japan, 35(8)、G. Berner, et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs, et al, Coating Technol., 55(697)、45(1983)、Akzo, H. Adachi, et al, Polymer Prepr. Ints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0075】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨逸特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

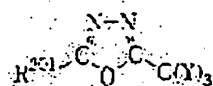
【0076】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0077】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

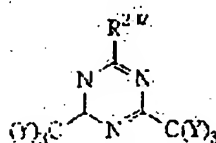
【0078】

【化33】



(PAG1)

【0079】式中、R<sup>201</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R<sup>202</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)<sub>3</sub>をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的

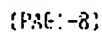
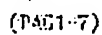
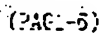
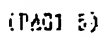
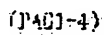
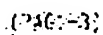
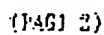
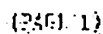


(PAG2)

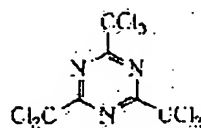
には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0080】

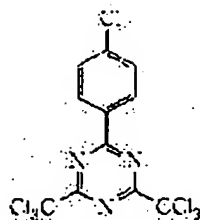
【化34】



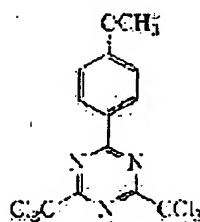
【化3.5】



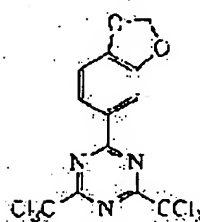
(PAG2-1)



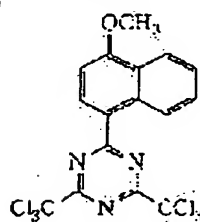
(PAG2-2)



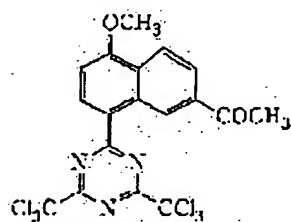
(PAG2-3)



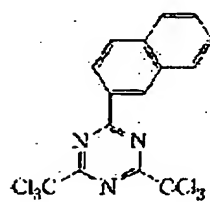
(PAG2-4)



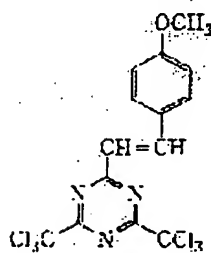
(PAG2-5)



(PAG2-6)

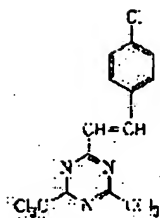


(PAG2-7)

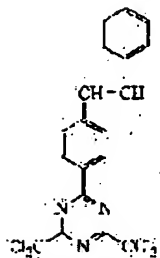


(PAG2-8)

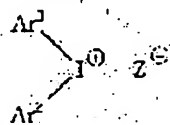
[0082]  
[化36]



(PAE2-3)



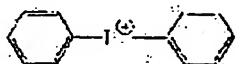
(PAE2-10)



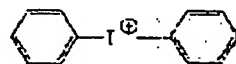
(PAG3)

【0085】ここで式Ar1、Ar2は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

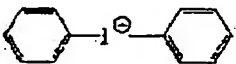
【0086】R203、R204、R205は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。



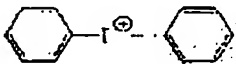
(PAG3-1)



(PAG3-2)



(PAG3-3)



(PAG3-4)

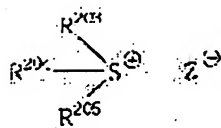
【0091】

【化39】

【0083】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0084】

【化37】



(PAG4)

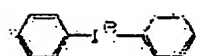
【0087】Zは対アニオンを示し。例えばBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0088】またR203、R204、R205のうちの2つおよびAr1、Ar2はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0089】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0090】

【化38】



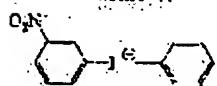
(PA63-5)



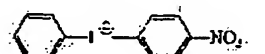
(PA63-6)



(PA63-7)



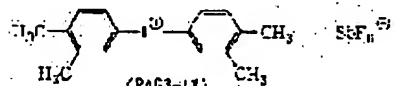
(PA63-8)



(PA63-9)



(PA63-10)



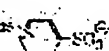
(PA63-11)



(PA63-12)

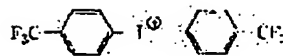


(PA63-13)

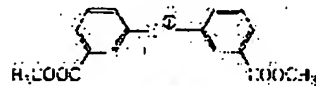


[0092]

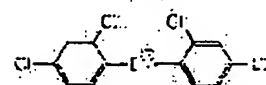
[140]



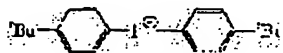
(PA63-14)



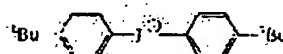
(PA63-15)



(PA63-16)



(PA63-17)



(PA63-18)



(PA63-19)

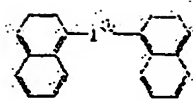


(PA63-20)

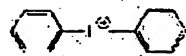


[0093]

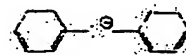
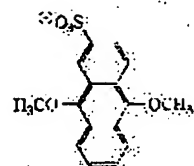
[141]



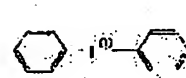
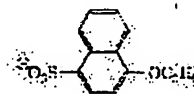
(PAE3-21)



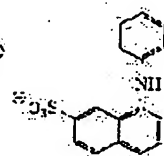
(PAE3-22)



(PAE3-24)

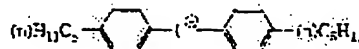


(PAE3-26)

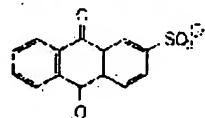
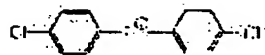


[0094]

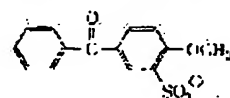
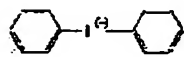
[142]



(PAE3-28)



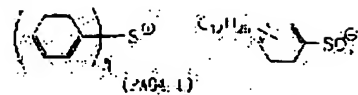
(PAE3-30)



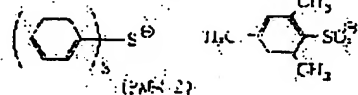
(PAE3-32)

[0095]

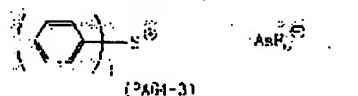
[143]



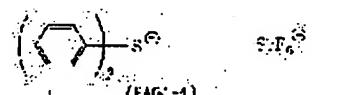
(PAE4-1)



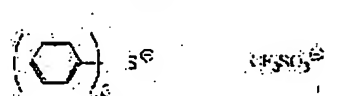
(PAE4-2)



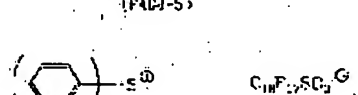
(PAE4-3)



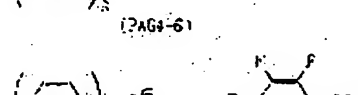
(PAE4-4)



(PAE4-5)



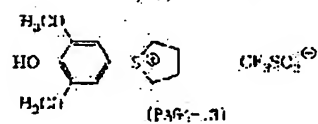
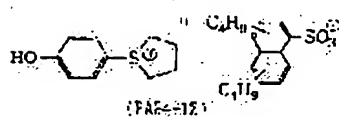
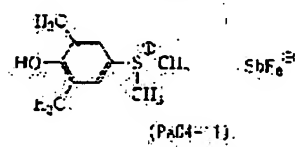
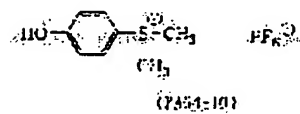
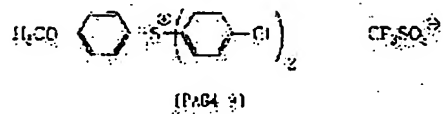
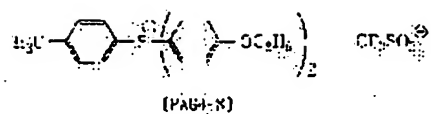
(PAE4-6)



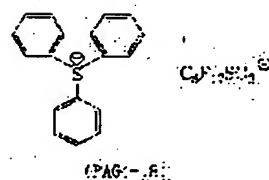
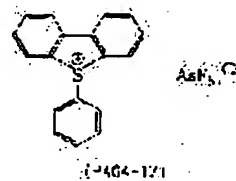
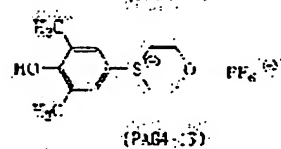
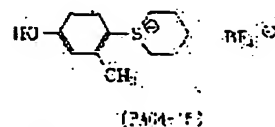
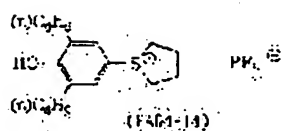
(PAE4-7)

[0096]

[144]

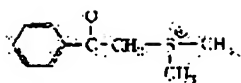


[0097]  
 [化45]



[0098]  
 [化46]



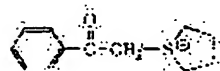


(PAG-19)

$\text{SO}_3\text{F}_6^-$

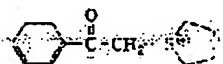
[0099]

[化47]



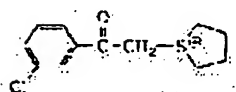
(PAG-20)

$\text{PF}_6^-$



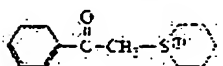
(PAG-21)

$\text{AsF}_6^-$



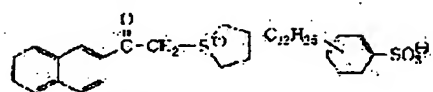
(PAG-22)

$\text{AsF}_6^-$



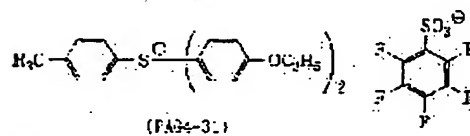
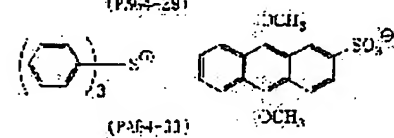
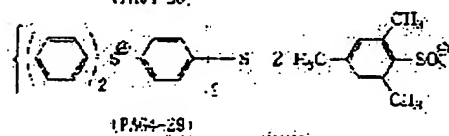
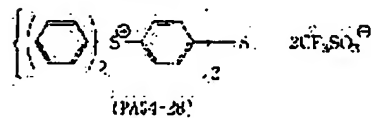
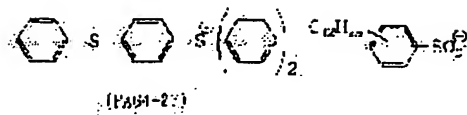
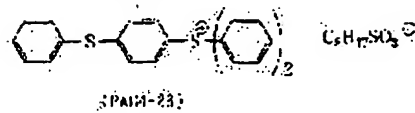
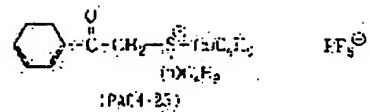
(PAG-23)

$\text{PF}_6^-$

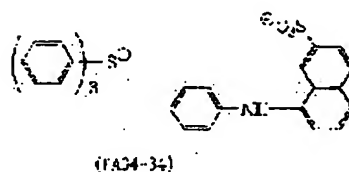
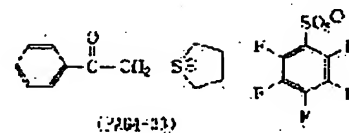
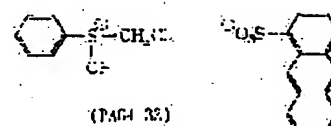


(PAG-24)





[0100]  
[化40]



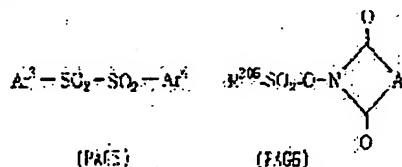
[0101] - 般式 (PAG3)、(PAG4) で示さ

れる上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bul. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0102】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0103】

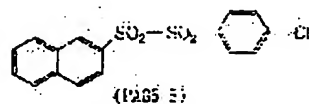
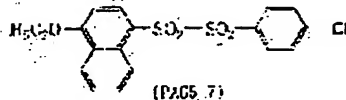
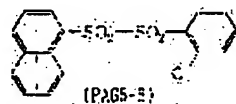
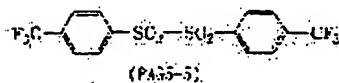
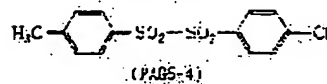
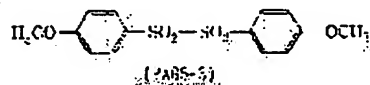
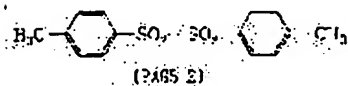
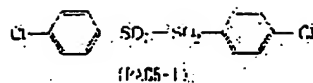
【化49】



【0104】式中、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R<sup>206</sup>は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

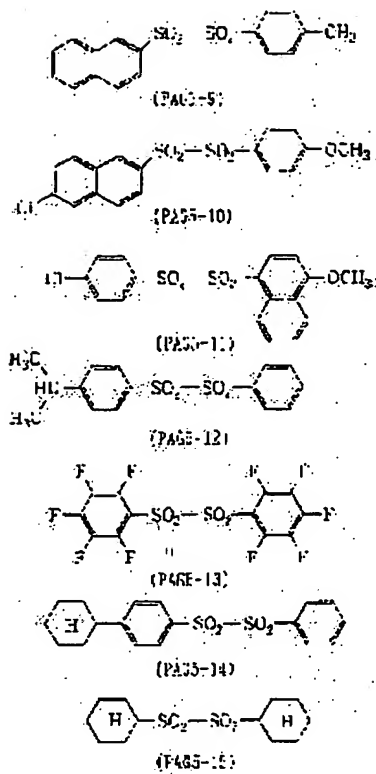
【0105】

【化50】

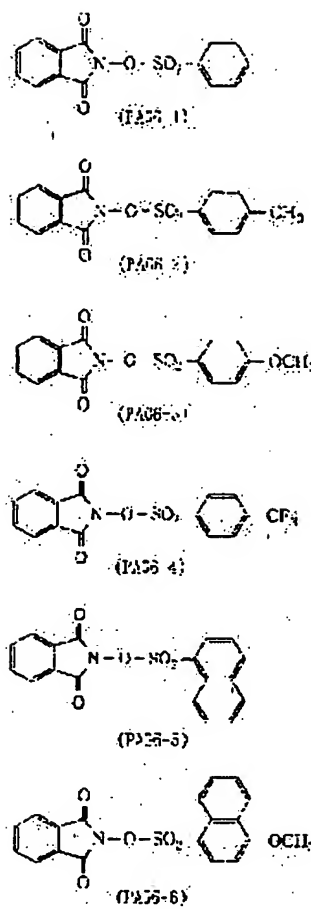


【0106】

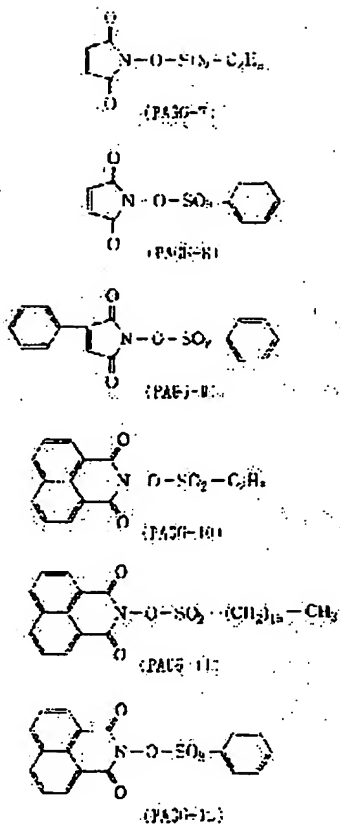
【化51】



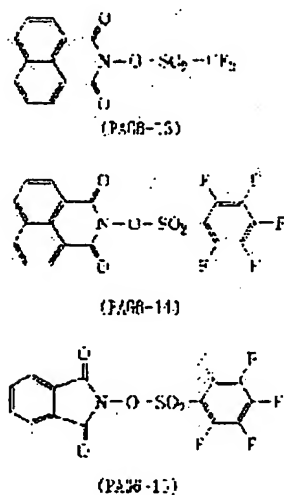
[0107]  
 [化52]



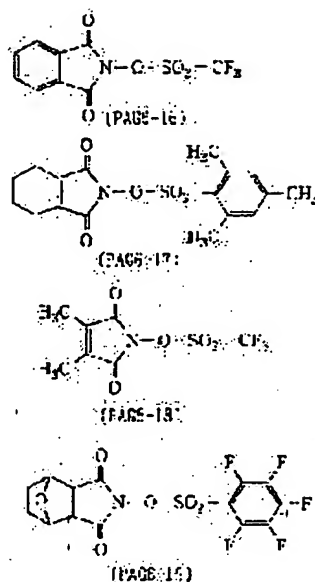
[0108]  
 [化53]



【0109】  
【化54】



【0110】  
【化55】



【0111】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～2.0重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0112】（本発明の感光性組成物に使用されるその他の成分）本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。本発明で使用される酸分解性溶解阻止化合物としては、例えば上記一般式（xvii）、（xviii）で示される酸分解性基を少なくとも1個有する分子量3,000以下の低分子化合物である。特に220nm以下の透過性を低下させない為、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されているコール酸誘導体の極な脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲である。

【0113】本発明で利用できる現像液に対する溶解促進性化合物としては、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、本発明の樹脂に対して2〜50重量%であり、更に好ましくは5〜30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0114】このような分子量1,000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

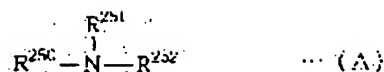
【0115】レソルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトラール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,

2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-( $\alpha$ -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ( $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル))ニキシレン等を挙げることができる。

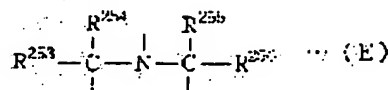
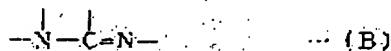
【0116】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)〜(E)の構造を挙げることができる。

【0117】

【化56】



ここで、 $R^{250}$ 、 $R^{251}$  および  $R^{252}$  は、同一または異なり、炭素原子、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~5 のアミノアルキル基、炭素数 1~6 のヒドロキシアルキル基または炭素数 6~20 の置換もしくは不置換のアニール基であり、ここで  $R^{251}$  と  $R^{252}$  は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 $R^{253}$ 、 $R^{254}$ 、 $R^{255}$  および  $R^{256}$  は、同一または異なり、炭素数 1~6 のアルキル基を示す)

【0118】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい

化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モ

ルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0119】これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一確に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物（溶媒を除く）100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。0.001重量部未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0120】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオリーブロー#101、オリーブロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（C142555）、メチルバイオレット（C142535）、ローダミンB（C145170B）、マラカイトグリーン（C142000）、メチレンブルー（C152015）等を挙げることができる。

【0121】露光による酸発生率を向上させる為、さらに下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、*p*、*p'*-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、*p*、*p'*-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9、10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、*N*-アセチル-*p*-ニトロアニリン、*p*-ニトロアニリン、*N*-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1、2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1、3-ジアザ-1、9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1、2-ナフトキノ、3、3'-カルボニル-ビス（5、7-ジメトキシカルボニルマリン）及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの光増感剤は、光源の遠紫外光の吸収剤としても使用可能である。この場合、吸収剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0122】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチ

ロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0123】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173、（大日本イソキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロ-No.75、No.95（共栄油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0124】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法



により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F2エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

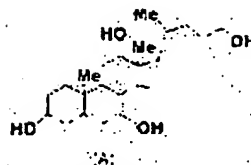
【0125】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、*シー*-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、*N*-メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0126】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0127】【合成例1(構造例(a1)の原料モノマーの合成)】LiAlH<sub>4</sub>13.7g(0.36mol)を脱水THF300mlで分散し、これにコール酸24.5g(0.060mol)の脱水THF200ml溶液を攪拌下、室温にて1時間かけて添加した。その後室温にて5時間反応を続けた。反応混合物にイオン交換水10mlを少しずつ添加し、過剰のLiAlH<sub>4</sub>を処理した後、反応混合物をイオン交換水2L中に攪拌しながら投入した。析出した固体を濾別し、十分に水洗した後、減圧下40℃にて乾燥した。白色粉末22.4gを得た。NMR測定により、この粉体が下記構造(A)の化合物であることを確認した。化合物(A)19.7g(0.050mol)、無水マタクリル酸9.2g(0.060mol)をTHF170mlに溶解した。この溶液に*N,N*-ジメチルアミノピリジン7.3g(0.060mol)のDMF30ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌下、5時間加熱還流させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水2Lに激しく攪拌しながら投入し、酢酸エチル300mlにて抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。カラムクロマトグラフィー(充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=1/2)にて精製し、白色粉末14.8gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a1)の原料モノマーであることを確認した。

【0128】  
【化57】



【0129】【合成例2(構造例(a2)の原料モノマーの合成)】合成例1のコール酸の代わりに、デオキシコール酸23.6g(0.060mol)を使用し、その他は合成例1と同様にして白色粉末15.1gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a2)の原料モノマーであることを確認した。

【0130】【合成例3(構造例(a3)の原料モノマーの合成)】合成例1のコール酸の代わりに、ゲモデオキシコール酸23.6g(0.060mol)を使用し、その他は合成例1と同様にして白色粉末13.7gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a3)の原料モノマーであることを確認した。

【0131】【合成例4(構造例(a5)の原料モノマーの合成)】合成例1コール酸の代わりに、リソコール酸22.6g(0.060mol)を使用し、その他は合成例1と同様にして白色粉末14.3gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a5)の原料モノマーであることを確認した。

【0132】【合成例5(構造例(a7)の原料モノマーの合成)】上記化合物(A)19.7g(0.050mol)、2-イソシアザトエチルメタクリレート7.8g(0.050mol)をジオキサン200mlに溶解し、触媒としてジラウリル酸ジブチル錫エステル0.1gを添加した後、90℃にて5時間加熱攪拌した。放冷後、反応溶液をイオン交換水2Lに激しく攪拌しながら投入し、粘調固体を析出させた。析出した粘調固体をデカントにより分離し水洗した後、カラムクロマトグラフィー(充填剤：シリカゲル、溶離液：酢酸エチル)にて精製し、白色粉末20.7gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a7)の原料モノマーであることを確認した。

【0133】【合成例6(構造例(a15)の原料モノマーの合成)】無水マレイン酸5.9g(0.060mol)をTHF200mlに溶解し、ピリジン14.2gを加えた後、上記化合物(A)19.7g(0.050mol)を添加し、5時間加熱還流させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水2Lに激しく攪拌しながら投入し、粘調固体を析出させた。析出した粘調固体をデカントにより分離し水洗した後、カラムクロマトグラフィー(充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=1/2)にて精製し、白色粉末15.8gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a15)の原料モノマーであることを確認した。

ノマーであることを確認した。

【0134】【合成例7（構造例（b7）の原料モノマーの合成）】無水メタクリル酸15.4g（0.10モル）、3-ヒドロキシ-3-メチルブテノール8.6g（0.10モル）をTHF200mlに溶解した。この溶液にN,N-ジメチルアミノピリジン12.3g（0.10モル）のDMF50ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌下、5時間加熱回流させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、酢酸エチル300mlにて抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。減圧蒸留にて精製し、無色液体11.4gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（b7）の原料モノマーであることを確認した。

【0135】【合成例8（構造例（b15）の原料モノマーの合成）】メタクリル酸17.2g（0.20モル）、ジヒドロピラン25.2g（0.30モル）をTHF200mlに溶解した。この溶液に触媒として2-エチルヘキシルリン酸エステル0.1gを添加し、50℃にて8時間加熱攪拌させた。トリエチルアミンにて触媒を中和した後、減圧蒸留にて精製し、無色液体26.5gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（b15）の原料モノマーであることを確認した。

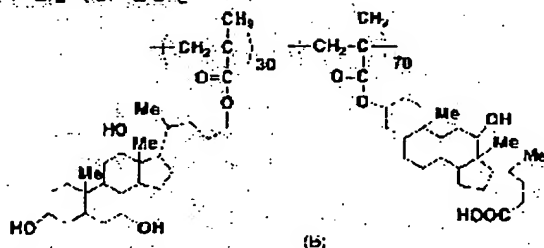
【0136】【合成例9（構造例（b18）の原料モノマーの合成）】合成例8のジヒドロピランの代わりに、エチルビニルエーテル21.6（0.30モル）を使用し、その他は合成例7と同様にして無色液体24.5gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（b18）の原料モノマーであることを確認した。

【0137】【合成例10（構造例（b20）の原料モノマーの合成）】メタクリル酸17.2g（0.20モル）、2-メトキシエトキシメチルクロリド24.9g（0.20モル）をDMAc200mlに溶解した。トリエチルアミン20.3gを添加し、90℃にて7時間加熱攪拌させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、酢酸エチル300mlにて抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=3/1）にて精製し、無色液体13.4gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（b20）の原料モノマーであることを確認した。

【0138】【合成例11（構造例（a1）/（d28）から成る樹脂の合成）】本発明の構造例（a7）/（d28）の原料モノマーを各々13.9g（0.030モル）/32.2g（0.070モル）を1-メトキシ-2-プロパノール/N,N-ジメチルアセトアミド（1/1）160mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業（株）製、商品名V-65）1.00mgを添加した。反応開始2時間及び4時間後に同開始剤各々1.00mgを追加した。更に3時間反応後、90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥し、構造例（a1）/（d28）（30/70）から成る樹脂（B）43.7gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均（ $M_w$ ：ポリスチレン換算）で $17.8 \times 10^3$ であった。

【0139】

【化58】



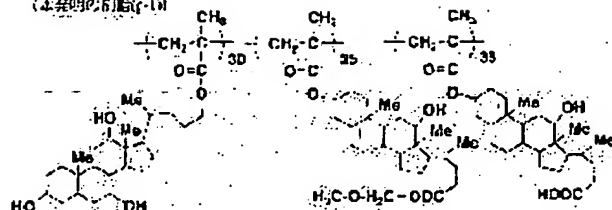
【0140】【合成例12（樹脂（B）のメトキシメチル保護による本発明の樹脂（p-1）の合成）】上記合成例にて得られた樹脂（B）18.5gをDMF200mlに溶解し、これにメトキシメチルクロリド1.3g（0.016モル）を添加し、更にトリエチルアミン2.2g（0.022モル）を加え、室温にて5時間攪拌した。その後イオン交換水2Lに激しく攪拌しながら投入する

ことにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥し、下記構造から成る本発明の樹脂（p-1）18.7gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均（ $M_w$ ：ポリスチレン換算）で $18.5 \times 10^3$ であった。

【0141】

【化59】

(本発明の樹脂(1))



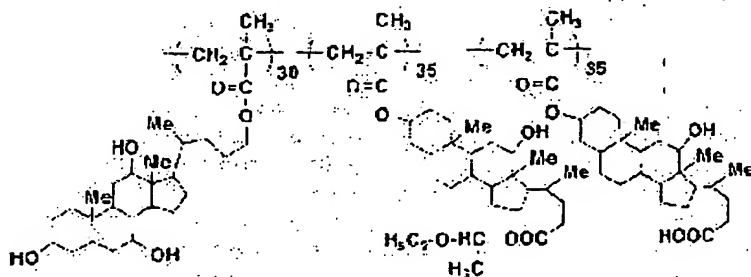
【0142】【合成例13 (樹脂(8) の1-エトキシエチル保護による本発明の樹脂(p-2) の合成)】上記合成例にて得られた樹脂(8) 1.8, 5g をジオキサン200 ml に溶解し、これにエチルビニルエーテル 1.2g (0.017モル)、リン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル0.36g (0.0017モル) を添加し、室温にて20時間攪拌した。その後イオン交換水2Lに数回攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出

(本発明の樹脂(p-2))

させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥し、下記構造から成る本発明の樹脂(p-2) 19.0gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で18.9×10<sup>3</sup>であった。

【0143】

【化50】



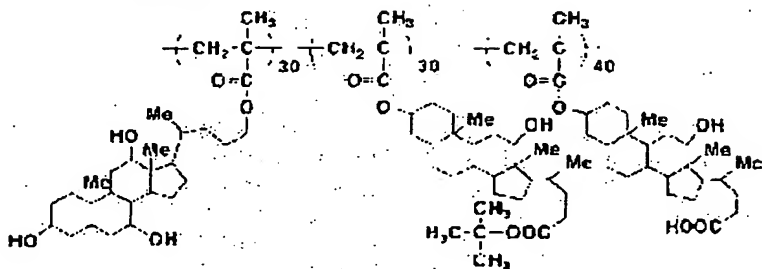
【0144】【合成例14 (樹脂(8) の1-ブチル保護による本発明の樹脂(p-3) の合成)】上記合成例にて得られた樹脂(8) 1.9, 5g を1-ブタノール200 ml に溶解し、これにピリジン4.0g を添加し、更にアセチルクロリド2.0g (0.025モル) を加え、室温にて7時間攪拌した。その後イオン交換水2Lに数回攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させ

(本発明の樹脂(p-3))

た。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥し、下記構造から成る本発明の樹脂(p-3) 18.2gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で18.4×10<sup>3</sup>であった。

【0145】

【化51】



【0146】【合成例15 (構造例(a1) / (b1) / (d28) から成る本発明の樹脂(p-4) の合成)】本発明の構造例(a1) / (b1) / (d28) の原料モノマーを各々1.8, 5g (0.040モル) / 4.3g (0.03

0モル) / 13.8g (0.030モル) を1-メトキシ-2-プロパノール/N,N-ジメチルアセトアミド(1/1) 160 ml に溶解し、室温度及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジ

メチルバレロニトリル) (和光純業工業(株)製; 商品名 V-65) 100mg を添加した。反応開始2時間及び4時間後に同開始刻各々100mg を追加した。更に3時間反応後、9.0℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに数回攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、4.0℃にて乾燥し、精造例(a1)/(b1)/(d28) (40/30/30) から成る本発明の樹脂(p-4)34.7gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw: ポリスチレン換算)で

24,600であった。

【0147】[合成例15~23 (前記精造単位を有する本発明の樹脂の合成)] 以下合成例11~15と同様にして、下記表1に示す繰り返し精造単位の原料モノマーを用い、本発明の樹脂を合成した。使用した精造単位、その原料モノマー仕込みモル比、及び生成した樹脂の重量平均分子量を合わせて表1に示す。

【0148】

【表1】

表1. 本発明の樹脂の合成

合成例	本発明の樹脂	使用した精造単位 (モル比)	重量平均分子量 (GPC法)
16	(p-6)	(a3)/(b6)/(c6) (50/30/20)	18,500
17	(p-7)	(a7)/(b4)/(c20) (25/32/43)	22,500
18	(p-7)	(a13)/(b7)/(c19) (33/25/42)	8,500
19	(p-8)	(a1)/(b17)/(c14) (17/50/33)	7,500
20	(p-8)	(a2)/(b12)/(c18) (42/30/28)	5,000
21	(p-10)	(a11)/(b14)/(c15) (30/37/33)	10,900
22	(p-11)	(a1)/(b11)/(c22) (14/30/56)	21,400
23	(p-12)	(a5)/(b7)/(c25) (35/30/35)	17,500

【0149】[実施例1] 光学濃度の測定

上記合成例で得られた本発明の樹脂1.0gとトリフェニルホルニウムのトリフレート塩0.03gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2μmのテフロンフィルターにより濾過した。スピノーターにて石英ガラス基板上に均一に塗

布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、1μmのレジスト膜を形成させた。得られた膜の光学吸収を紫外線分光光度計にて測定したところ、193nmの光学濃度は表2に示す通りであった。

【0150】

【表2】

表2. 本発明の樹脂の光学濃度測定結果

本発明の樹脂	193nmの光学濃度 ( $\mu\text{m}$ )
(p-1)	0.31
(p-2)	0.31
(p-3)	0.32
(p-4)	0.30
(p-5)	0.33
(p-6)	0.34
(p-7)	0.33
(p-8)	0.31
(p-9)	0.33
(p-10)	0.32
(p-11)	0.32
(p-12)	0.33
ポリ(ヒドロキシシチレン) (比較例)	5以上

【0151】表2の結果から、本発明の樹脂の光学濃度測定値は比較例のポリ(ヒドロキシシチレン)（重畳平均分子量 $15:1 \times 1.0-3$ ）の値より小さく、193nm光に対し十分な透過性を有することが判る。

【0152】（実施例2）耐ドライエッチング性の測定  
上記合剤で得られた本発明の樹脂1、0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセート4、5gに溶解し、0.2 $\mu\text{m}$ のテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにてシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を

行い、0.7 $\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成させた。得られた膜をULVAC製リアクティブイオンエッチング装置（CSE-1110）を用いて、 $\text{CF}_4/\text{O}_2$ （8/2）のガスに対するエッチング速度を測定したところ、表3に示す通りであった（エッチング条件：Power = 500W, Pressure = 4.5Pa, Gas Flow Rate = 10sccm）。

【0153】

【表3】

表3 本発明の樹脂の耐ドライエッチング速度測定結果

本発明の樹脂	エッチング速度 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )
(p-1)	6.80
(p-2)	6.90
(p-3)	6.70
(p-4)	7.10
(p-5)	8.5
(p-6)	7.90
(p-7)	7.70
(p-8)	8.30
(p-9)	7.80
(p-10)	8.70
(p-11)	7.30
(p-12)	7.50
ポリ(メチルメタクリレート) (比較例)	12.50

【0154】表3の結果から、本発明の樹脂のエッチング速度は比較例のポリ(メチルメタクリレート) (重量平均分子量35:  $5 \times 10^{-3}$ ) の値より小さく、十分な耐ドライエッチング性を有することが判る。

【0155】〔実施例3〕基板密着性の評価

上記合剤で得られた本発明の樹脂1、0gとトリフェニルスルホニウムのトリフレート塩0.03gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2 $\mu\text{m}$ のテフロンフィルターにより濾過した。スピncerにてヘキサメチルジシラン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4 $\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成させた。また比較例として、本発明

の樹脂の代わりに下記比較例の樹脂を使用し、その他は上記と同様にして比較例のレジスト膜を形成させた。これらのレジスト膜に対し、Krfエキシマーレーザーステッパー (NA=0.42; 248nm) を使用してパターン露光し、露光後直ぐに110℃で60秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃下6.0秒間浸漬現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。得られたパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、パターンの状態を調べた結果を表4に示す。

【0156】

【表4】

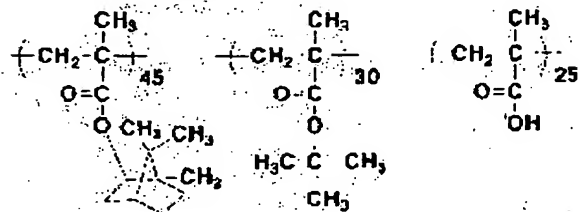
表4. 本発明の樹脂を使用したレジスト膜による  
パターンの状態

使用した本発明の樹脂	パターンの状態
(p-1)	良好
(p-2)	良好
(p-3)	良好
(p-4)	良好
(p-5)	良好
(p-6)	良好
(p-7)	良好
(p-8)	良好
(p-9)	良好
(p-10)	良好
(p-11)	良好
(p-12)	良好
比較例の樹脂 (C)	顕現像によるパターン消滅
比較例の樹脂 (D)	パターン剥離

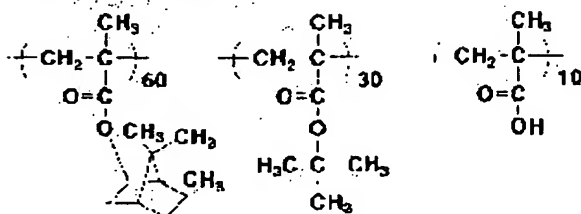
【0157】

【化62】

(比較例 の樹脂 (C))



(比較例 の樹脂 (D))



【0158】表4の結果から、本発明の樹脂を使用したレジストは、比較例の樹脂に見られたようなパターンの倒れがなく、顕現像にもならず、露光部のみ底部まで溶

解され未露光部は溶解されでなく良好な矩形のパターン形状が得られた。

【0159】(実施例4) 画像評価-1 レジスト膜の

パターンの形状、解像度、感度 - 1

実施例3で得られた0.4  $\mu\text{m}$ のレジスト膜をに対し、KrFエキシマーレーザーステッパー (NA=0.42; 248nm) を使用してパターン露光し、露光後直ぐに110℃で60秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃下60秒間浸漬現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。この結果、得られたパ

ターン形状を走査型電子顕微鏡で観察し、矩形のものを良好とした。感度は、0.35  $\mu\text{m}$ のマスクパターンを再現する露光量をもって定めた。解像度は、0.35  $\mu\text{m}$ のマスクパターンを再現する露光量における限界解像力をもって定めた。これらのパターンプロファイル、感度、解像度の結果を表5に示した。

【0160】

【表5】

表5. 本発明の樹脂を使用したレジスト膜のパターンの形状

使用した本発明の樹脂	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターンのプロファイル
(p-1)	2.3	0.26	良好
(p-2)	2.3	0.25	良好
(p-3)	2.6	0.26	良好
(p-4)	2.9	0.23	良好
(p-6)	2.5	0.23	良好
(p-9)	2.2	0.25	良好
(p-11)	2.7	0.26	良好
(p-12)	2.0	0.26	良好

【0161】表5の結果から、本発明の樹脂を使用したレジストは、透過度が高いことを反映して高感度で解像度も良好であり、またパターン形状も良好であることが判る。また、標準現像液である2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で良好な現像が行われ、膜剥り、密着性の低下などが起こらず、良好なパターン形状と優れた感度、解像度が得られたことも判る。

【0162】【実施例5】画像評価-2 レジスト膜の感度、解像度及びパターンの形状 - 2

実施例3で得られた0.4  $\mu\text{m}$ のレジスト膜上に、石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させ、ArFエキシマーレーザー光 (193nm) を照射した。露光後直ぐに110℃で60秒間ホットプレート上で加

熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃下60秒間浸漬現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。得られたパターン形状を走査型電子顕微鏡で観察し、矩形のものを良好とした。感度は、0.35  $\mu\text{m}$ のマスクパターンを再現する露光量をもって定めた。解像度は、0.35  $\mu\text{m}$ のマスクパターンを再現する露光量における限界解像力をもって定めた。これらのパターンプロファイル、感度、解像度の結果を表6に示した。表6に示した感度、解像度を有し、かつ、レジスト膜の露光部のみが溶解除去された良好なボジ型のパターンを形成した。

【0163】

【表6】



表8. 本発明の樹脂を使用したレジスト膜の感度、解像度及びパターンの形状

使用した本発明の樹脂	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (nm)	パターンのプロファイル
(r-1)	2.0	0.25	良好
(p-2)	2.6	0.25	良好
(p-3)	3.1	0.25	良好
(p-4)	3.4	0.25	良好
(p-5)	3.7	0.25	良好
(p-9)	2.7	0.25	良好
(p-11)	3.2	0.25	良好
(p-12)	2.5	0.25	良好

【0164】表6の結果から、本発明の樹脂を使用したレジストは、ArFエキシマーレーザー光に対しても良好な感度、解像度を示し、ポジ型の良好なパターンを形成することが判る。

【0165】

【発明の効果】以上に示したことから明らかな様に、本発明の樹脂を使用したレジストは、220nm以下の遠

紫外光に対し高い透過性を有し、耐ドライエッチング性及びSi基板との密着性が良好である。また250nm以下、更には220nm以下の遠紫外光（特にArFエキシマーレーザー光）を露光光源とする場合、高感度、高解像度、且つ良好なパターンプロファイルを示し、半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

識別記号

F I

G03F 7/033

G03F 7/033

H01L 21/027

C08F 20/10

// C08F 20/10

20/54

20/54

22/40

22/40

28/02

28/02

C08L 27/00

C08L 27/00

29/10

29/10

33/14

33/14

33/24

33/24

35/00

35/00

41/00

41/00

H01L 21/30

502R

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**